

JANINA ZIĘBA-PALUS

Zakład Kryminalistyki Instytutu Ekspertyz Sądowych w Krakowie

Mikroślad lakierowy – wczoraj i dziś

ABSTRACT

One of the problems of increasing significance in criminal examinations is the identification of paint samples. There are many microanalytical methods used in the analysis of small paint samples. Optical and spectrometric investigation, which provides information about the colour, surface texture, layer structure and chemical composition of the paint, enables us to determine the kind of paint and to discriminate between different paint samples. Detailed identification of the polymers that constitute the binder requires an application of the Py-GC/MS method, which analyses gaseous products of thermally decomposed small paint samples. As a result, chromatograms are obtained, which may help to distinguish polymers of the same chemical class. Recently Raman microspectrometry has been applied in the identification of pigments and differentiation between paint samples of similar colour and hue. All these methods provide rich information about the composition of the paint sample and enable its group identification. The aim of this article is to demonstrate the usefulness of these methods in the interpretation of the results for criminal investigation purposes.

Wprowadzenie

Ślady kryminalistyczne są nośnikiem informacji o zdarzeniu przestępczym i o jego sprawcy. W zdecydowanej większości przypadków na miejscu zdarzenia ujawniane są tak zwane mikroślady. Niedostrzegalne lub słabo dostrzegalne okiem nieuzbrojonym z uwagi na swój wymiar lub właściwości, mają one niebagatelne znaczenie przy wyjaśnianiu okoliczności dotyczących całego przebiegu zdarzenia, między innymi dlatego, że sprawca nie zwraca uwagi na ich obecność, a często nawet nie jest w stanie usunąć tych śladów. Praktyka śledcza odnotowuje wiele przypadków, w których dzięki wykorzystaniu drobnych, pozornie nieistotnych śladów wykryto sprawcę czynu przestępczego.

Związek mikrośladów z badanym zdarzeniem można określić w sposób pewny tylko za pomocą metod laboratoryjnych.

Jednym z rodzajów śladów kryminalistycznych są okruchy lakieru pochodzące z powłoki lakierowej występującej na karoserii pojazdu, na narzędziu czynu, ścianie, stolارce budowlanej czy innej powierzchni lakierowanej. Celem badań odłamków lakieru jest stwierdzenie, czy porównywane z sobą próbki mogą być częściami jednej i tej samej powłoki lakierowej (ustalenie stopnia podobieństwa materiału dowodowego i porównawczego), a w przypadku braku materiału porównawczego badania mają na celu identyfikację danej próbki lakieru dla określenia jej rodzaju i pochodzenia, ewentualnie ustalenia producenta wyrobu (identyfikacja samochodu lub narzędzia, z którego badana próbka pochodzi).

Powłoka lakierowa ma budowę warstwową utworzoną przez nałożenie kilku warstw materiału malarskiego różniących się barwą, grubością, uziarnieniem i składem chemicznym. W samochodach schodzących z taśmy produkcyjnej powłoki są złożone z czterech–pięciu warstw, a w samochodach przemalowywanych (poddawanych procesowi renowacji) powłoka lakierowa może zawierać ich nawet kilkanaście. Natomiast powłoki lakierowe występujące na przykład na powierzchni stolarki budowlanej lub narzędzi są złożone z niewielkiej liczby warstw (np. dwóch) o tej samej lub różnych barwach.

Każda z warstw powłoki lakierowej jest mieszaniną wieloskładnikową. Zawiera spoiwo polimerowe, złożone z kilku żywic, i zawieszone w nim pigmenty, barwniki i wypełniacze, a także dodatki poprawiające właściwości użytkowe oraz dekoracyjne lakieru. Zarówno barwa, budowa, jak i skład chemiczny oraz grubość każdej warstwy lakierowej tworzącej powłokę są jej cechami charakterystycznymi, zależnymi od typu, rodzaju i zadań, jakie ma ona pełnić, dlatego też stanowią podstawę porównywania z sobą odłamków lakierowych. Im więcej warstw lakierowych występuje w badanym odłamku lakieru i jest branych pod uwagę przy porównaniu, tym pewniejszy otrzymuje się wynik porównania.

Identyfikacja śladów lakierowych jest dokonywana poprzez wyznaczenie ich składu chemicznego i pewnych właściwości fizykochemicznych oraz porównanie z materiałem wzorcowym (baza danych) lub z materiałem porównawczym zabezpieczonym w sprawie. Laboratoria kryminalistyczne tworzą obszerne bazy danych zawierające informacje o cechach fizycznych, składzie i produkcji między innymi lakierów i farb oraz gromadzą tysiące próbek używanych do celów porównawczych.

Niewielka ilość materiału dostępnego badaniom, jego unikatowość i fakt, że stanowi on dowód w sprawie sądowej, powodują, że w analizie śladów lakierowych wykorzystywane są przede wszystkim czułe mikrotechniki badawcze, które nie niszczą próbki badanej lub zużywają ją tylko w minimalnym stopniu, umożliwiając jej ponowne przebadanie tą samą lub inną metodą. Ponieważ próbka materiału tworząca ślad jest mała, do jej identyfikacji stosuje się me-

tody umożliwiające badanie niewielkich obiektów, na przykład o powierzchni kilku milimetrów kwadratowych lub średnicy kilkudziesięciu mikrometrów.

Mikroskopia optyczna i proste testy chemiczne są wykorzystywane w badaniu śladów od czasów Sherlocka Holmesa. Z upływem lat wprowadzono do badań śladów lakieru również metody instrumentalne, umożliwiające ustalenie składu pierwiastkowego próbki badanej i na tej podstawie wytypowanie rodzaju pigmentów i wypełniaczy obecnych w lakierze. Wykorzystanie spektrometrii w podczerwieni pozwala natomiast na identyfikację typu spoiwa polimerowego lakieru. Informacje uzyskane w wyniku zastosowania tych metod umożliwiają tylko identyfikację grupową wyrobu lakierowego, tj. określenie jego rodzaju i zastosowania. Dopiero ewentualne dopasowanie odłamków do siebie lub do ubytków w powłoce lakierowej, na przykład na karoserii czy narzędziu („złożenie na całość”), pozwalają na jednoznaczne stwierdzenie ich pochodzenia z jednego źródła, tj. jednej powłoki lakierowej.

Prawdziwy postęp w badaniach śladów lakierowych dokonał się jednak dopiero wraz z opracowaniem tak zwanych technik łączonych, wykorzystujących dwie lub więcej podstawowe techniki analityczne. Szczególnie przydatną w badaniu śladów kryminalistycznych jest dziś mikrospektrometria w pełnym zakresie promieniowania elektromagnetycznego, stanowiąca połączenie mikroskopii optycznej lub elektronowej ze spektrometrią. W rezultacie możliwe stało się zarówno porównanie barwy i budowy morfologicznej, jak i składu chemicznego bardzo małych próbek lakierowych. Ogromną zaletą mikrospektrometrii jest fakt, że umożliwia analizę mikrogramowych ilości materiału, nie powodując jego zniszczenia. Dzięki stosowaniu tej metody coraz mniejsze ilości materiału mogą być analizowane, a także wykrywane w śladach ujawnionych na miejscu zdarzenia i przesyłanych do badań przez organ procesowy¹⁷.

Ostatnio coraz częściej w badaniach śladów lakierowych stosuje się również metody częściowo niszczące ślad badany. Warto tu wymienić chromatografię gazową, która w połączeniu z pirolizą próbki stanowi niezastąpioną metodę w badaniu składu chemicznego materiału polimerowego. Zachodzący podczas pirolizy próbki lakieru pod wpływem temperatury lub promieniowania elektromagnetycznego proces rozrywania wiązań chemicznych prowadzi do degradacji próbki i utworzenia charakterystycznych dla niej stabilnych fragmentów. Ich rozdzielenie na kolumnie chromatograficznej i identyfikacja poszczególnych związków metodą spektrometrii mas dostarczają informacji

¹⁷ J. Zięba-Palus, B. Trzcińska, *Paint as the Evidence – Selected Cases*, „Z Zagadnień Nauk Sądowych” 2004, t. LVII, s. 124–134; J. Zięba-Palus, R. Borusiewicz, *Examination of Thin Paint Coats by the Use of Infrared and Raman Spectroscopy for Forensic Purposes*, „Journal of Molecular Structure” 2006, nr 792–793C, s. 286–292; J. Zięba-Palus, A. Michalska, A. Wesełucha-Birczyńska, *Characterisation of Paint Samples by Infrared and Raman Spectroscopy for Criminalistic Purposes*, „Journal of Molecular Structure” 2011, nr 993, s. 134–141.

o składzie próbki wyjściowej. Podstawową zaletą tej metody jest to, że ilość próbki konieczna do wykonania badań jest rzędu 3–5 mikrogramów, a wadą – zużycie próbki badanej. Metoda ta szczegółowo charakteryzuje spoiwo polimerowe lakieru, pozwalając rozróżnić próbki w obrębie jednej klasy chemicznej, jeśli tylko do ich produkcji były użyte odmienne składniki¹⁸.

Druga z metod – indukcyjnie sprzężonej plazmy ze spektrometrią mas i laserowym odparowaniem próbki – dostarcza danych o zawartości pierwiastków głównych oraz śladowych w próbce lakieru, umożliwiając odróżnienie próbek na podstawie rodzaju minerałów użytych w ich produkcji oraz źródła ich pochodzenia.

Wprowadzenie do badań mikrotechnik badawczych umożliwiło – dzięki obniżeniu granic wykrywalności – analizę śladów, które wcześniej nie były w ogóle zabezpieczane, bo nie mogły być analizowane. Do prawidłowej interpretacji wyników uzyskanych tak czułymi metodami konieczne jest prowadzenie badań populacyjnych pozwalających określić częstość występowania materiału tworzącego ślad w otoczeniu, a więc jego rozpowszechnienie. Zastosowanie metod instrumentalnych zwiększyło liczbę informacji uzyskiwanych o próbce badanego lakieru oraz pozwoliło wychwycić niewielkie różnice w składzie porównywanych próbek lakieru, pochodzące z odmiennego składu surowcowego użytego do produkcji lub niedotrzymania norm technologicznych. Na tej podstawie możliwe jest rozróżnienie próbek lakierowych. Należy jednak pamiętać, że wszystkie te szczegółowe dane fizykochemiczne umożliwiają zawsze tylko identyfikację grupową śladu lakierowego. Przydatność technik analitycznych zilustrowano przykładem z praktyki.

Przypadek 1

W przydrożnym płytkim rowie wypełnionym wodą znaleziono zwłoki mężczyzny, a w pobliżu nieznacznie uszkodzony rower. Najprawdopodobniej mężczyzna jechał lub szedł szosą i prowadził rower w chwili potrącenia go przez samochód. Sprawca – kierowca – zepchnął ciało pokrzywdzonego do pobliskiego rowu i oddalił się z miejsca wypadku. Nikt nie widział zdarzenia.

W toku sekcji zwłok ustalono, że przyczyną śmierci mężczyzny było utonięcie. Policja znalazła w pobliskiej wsi uszkodzony samochód. Przedmiotem badań laboratoryjnych były odłamki powłoki lakierowej pobrane z karose-

¹⁸ J. Zięba-Palus, J. Milczarek, P. Kościelniak, *Application of Infrared Spectroscopy and Pyrolysis Gas Chromatography – Mass Spectrometry in Examination of Automobile Paint Samples*, „Chemical Analysis” 2008, nr 53, s. 109–121.

rii samochodu podejrzanego z miejsca w pobliżu widocznego uszkodzenia, odzież denata, a także drobiny lakieru ujawnione na miejscu zdarzenia. Celem badań fizykochemicznych było udzielenie odpowiedzi na następujące pytania:

- 1) Czy na odzieży są obecne ślady w postaci drobiny lakieru zgodne z tymi ujawnionymi na miejscu zdarzenia?
- 2) Czy ujawnione odłamki lakieru mogą pochodzić z samochodu podejrzanego?

W pierwszej kolejności badaniom poddano odzież denata. W toku badań optycznych ujawniono na odzieży cztery mikrookruszyny lakierowe barwy czerwonej, pochodzące z powłoki lakierowej typu metalik. Na miejscu zdarzenia ujawniono trzy odłamki lakierowe. W przypadku wszystkich odłamków, tj. pochodzących z odzieży, z miejsca zdarzenia i z samochodu podejrzanego:

- określono budowę morfologiczną odłamków przy użyciu mikroskopu stereoskopowego i biologicznego;
- porównano odcień i nasycenie barwy, wykorzystując spektrometr pracujący w zakresie widzialnym promieniowania elektromagnetycznego;
- zidentyfikowano spoiwo polimerowe metodą spektrometrii w podczerwieni i chromatografii gazowej z pirolizą;
- scharakteryzowano skład pigmentowy metodą spektrometrii Ramana.

W wyniku przeprowadzonych badań zaobserwowano w obrazie mikroskopu optycznego na przekroju poprzecznym odłamka lakierowego cztery warstwy materiału malarskiego, tj. zewnętrzną – bezbarwną, dalej czerwoną, zawierającą płatki aluminium, i kolejną – brązową i szarą (Rys. 1). Identyczną morfologię wykazywały odłamki zabezpieczone z miejsca zdarzenia oraz odłamki pobrane z samochodu podejrzanego.

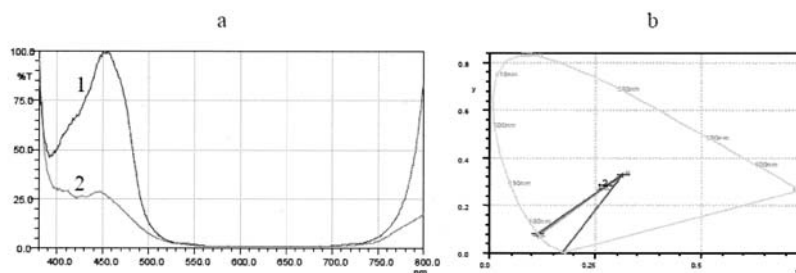
Wizualnie wszystkie odłamki charakteryzowały się taką samą barwą. Porównano odcień i nasycenie barwy wszystkich odłamków metodą spektro-



Rysunek 1. Przekrój poprzeczny odłamka lakierowego

Źródło: badania własne.

metrii w zakresie widzialnym. Uzyskane techniką refleksyjną widma warstwy czerwonej wszystkich odłamków były złożone z pasm absorpcji położonych przy tych samych długościach fali, co potwierdzało tę samą barwę. Zaobserwowano natomiast wyraźne różnice w intensywności pasm absorpcji dla dwóch spośród czterech odłamków ujawnionych na odzieży denata w porównaniu z intensywnością pasm w widmach lakieru porównawczego (Rys. 2), co sugerowało odmienny odcień barwy czerwonej tych próbek. Na podstawie wyników spektralnych obliczono również współrzędne chromatyczne, które potwierdziły zbliżony, lecz nie identyczny odcień próbek lakieru. Potwierdzono tym samym różnicę barwy badanych odłamków.

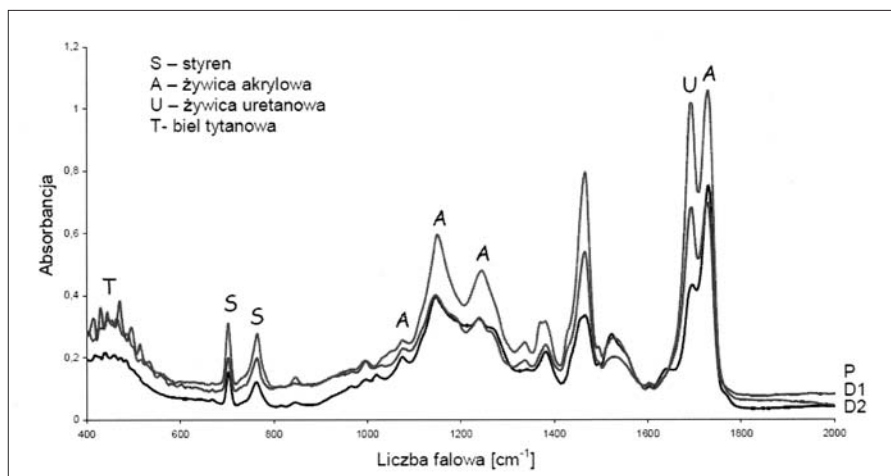


Rysunek 2. Wynik porównania barwy próbek lakierowych metodą spektrometrii w zakresie widzialnym: a) widma próbki dowodowej (1) i porównawczej (2), b) diagram chromatyczności

Źródło: badania własne.

Na podstawie pomiarów spektrometrycznych w podczerwieni ustalono natomiast, że wszystkie badane odłamki pochodzą z tego samego typu powłoki polimerowej, tj. o tym samym rodzaju osnowy polimerowej i głównych składnikach nieorganicznych w poszczególnych warstwach. Zewnętrzna warstwa jest bezbarwnym lakierem styrenowo-akrylowo-uretanowym. Leżąca pod nią warstwa czerwona ma ten sam rodzaj spoiwa i zawiera ponadto biel tytanową (Rys. 3). Przedstawione na rysunku widma próbek dowodowych D1 i D2 oraz porównawczej P są bardzo podobne, co przemawia za tym, że próbki te należą do tej samej klasy chemicznej (tej samej kategorii). Obserwowane różnice w przebiegu widm dla każdej z próbek lakieru są wynikiem różnic w ilościowej zawartości żywicy uretanowej w ich spoiwie.

Na widmach w podczerwieni tej warstwy niewidoczne są jednak pigmenty, które nadają jej czerwone zabarwienie. Ich stężenie w lakierze jest bardzo małe (rzędu kilku procent). Można je było ujawnić i zidentyfikować, stosując spektrometrię ramanowską. Na podstawie otrzymanych widm zidentyfikowano w lakierze dowodowym pigment PR254, a w lakierze porównawczym



Rysunek 3. Porównanie składu czerwonej warstwy w odłamkach lakieru dowodowego (D1, D2) i porównawczego (P) metodą spektrometrii w podczerwieni

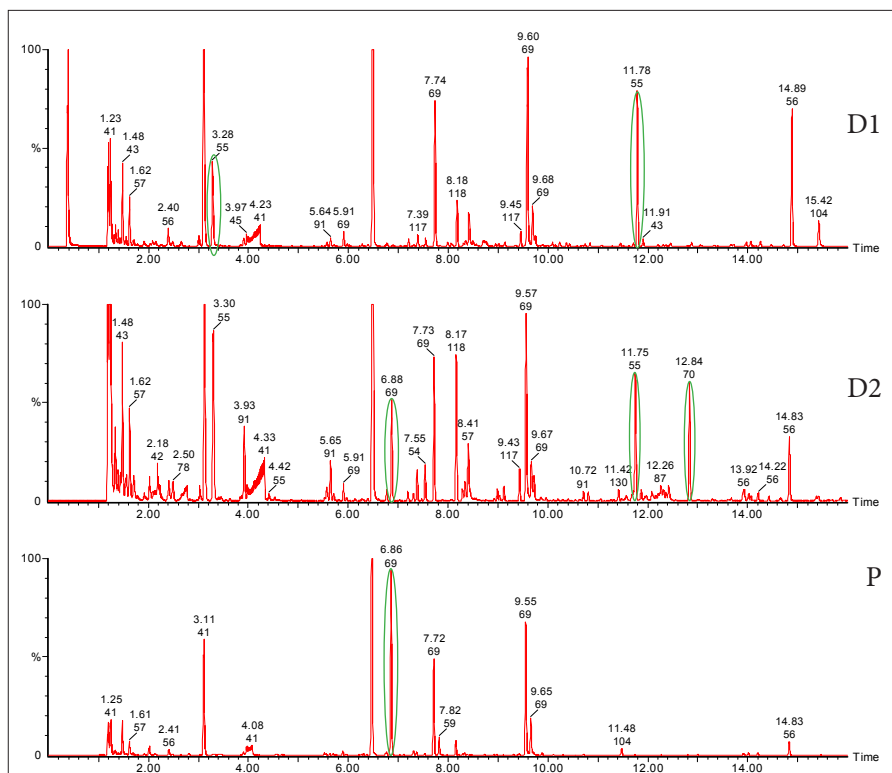
Źródło: badania własne.

pigment PR170. W obu przypadkach stwierdzono zatem odmienny skład pigmentowy. Ta różnica w składzie pigmentowym skutkuje obserwowanym nieco innym odcieniem barwy obu próbek lakierowych. Na tej podstawie ustalono, że są to dwie różne próbki lakieru.

Zastosowanie analizy chromatograficznej pozwoliło porównać szczegółowo skład spoiwa próbek. Analizowano produkty przemiany termicznej próbek i otrzymano wyraźnie odmienne chromatogramy. Uzyskano więc potwierdzenie istnienia różnic w składzie chemicznym wynikających z różnic w rodzaju materiałów użytych w produkcji spoiw.

Interpretacja wyników

Większość niewielkich drobin ujawnionych na odzieży ofiary, pochodzących z czerwonej powłoki lakierowej, różniła się składem chemicznym i odcieniem barwy od odłamków lakieru pobranego z karoserii podejrzanego samochodu. Tylko jeden z odłamków ujawnionych na odzieży miał skład zgodny ze składem materiału porównawczego. Prowadzi to do wniosku, że większość odłamków ujawnionych na odzieży i odłamki powłoki lakierowej z samochodu podejrzanego nie pochodziła z jednego źródła, co wskazuje, że samochód podejrzanego prawdopodobnie nie potrącił ofiary. Ponieważ jednak jeden



Rysunek 4. Wyniki analizy chromatograficznej porównywanych lakierów dowodowych (D1, D2) i lakieru pochodzącego z samochodu podejrzanego (P). Różnice w chromatogramach zaznaczono owalami

Źródło: badania własne.

z odłamków ujawnionych na odzieży nie różnił się budową i składem od lakieru obecnego na karoserii pojazdu, nie można całkowicie wykluczyć kontaktu ofiary z pojazdem. Biorąc natomiast pod uwagę fakt, że ofiara została znaleziona w przydrożnym rowie, jest prawdopodobne, że odłamki lakierowe ujawnione na odzieży są wynikiem kontaminacji środowiskowej i nie mają związku z rozpatrywanym zdarzeniem.

Z kolei fakt, że zgodne są budowa i skład chemiczny odłamków zabezpieczonych z jezdni i pobranych z powłoki lakierowej samochodu podejrzanego, przemawia za obecnością samochodu podejrzanego na miejscu zdarzenia i jego udziałem w kolizji.

We wnioskach do opinii stwierdzono, że nie można wykluczyć, iż ofiara została potrącona przez samochód podejrzanego.

Przypadek 2

Został skradziony czerwony samochód marki Volkswagen. W wyniku działań operacyjnych policja znalazła uszkodzony pojazd tej samej marki, lecz w kolorze niebieskim. Właściciel rozpoznał w nim swój skradziony samochód i wskazał dealera, w którego salonie kupił niedawno auto. Numery identyfikacyjne pojazdu były zniszczone.

Celem zleconych badań fizykochemicznych było wyjaśnienie, czy znaleziony samochód ma oryginalną powłokę lakierową, czy też był przemalowywany.

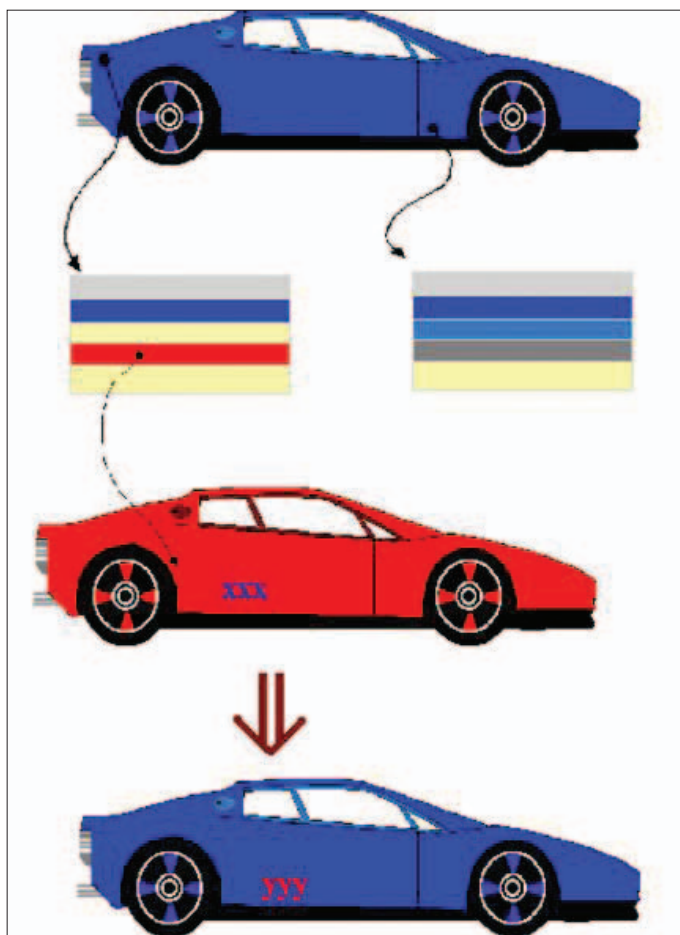
Do badań fizykochemicznych nadesłano fragmenty powłoki lakierowej pobrane w 15 punktach karoserii znalezionego samochodu oraz jeden odłamek lakierowy pobrany z samochodu barwy czerwonej, przekazany przez dealera.

W pierwszej kolejności wykonano badania mikroskopowe w świetle białym i spolaryzowanym. Porównano uwarstwienie odłamków lakierowych pobranych z obu pojazdów. Ustalono, że powłoka lakierowa pokrywająca tylne błotniki kwestionowanego pojazdu barwy niebieskiej była złożona z dużej liczby warstw, co sugerowało naprawę powłoki lakierowej. W wyniku szczegółowych badań mikroskopowych pod zewnętrznymi warstwami lakierowymi barwy niebieskiej znaleziono warstwę lakieru czerwonego, zgodną pod względem barwy z warstwami występującymi na pojeździe czerwonym. Obserwację morfologii uzupełniono badaniami składu chemicznego poszczególnych warstw lakierowych widocznych na przekroju poprzecznym. Skład i barwa warstw czerwonych były zgodne.

We wnioskach do opinii stwierdzono, że samochód barwy niebieskiej był poddawany procesowi renowacji – nie był pokryty oryginalną powłoką lakierową. W tylnej części karoserii pod zewnętrzną warstwą lakieru niebieskiego zachowana była warstwa oryginalnego lakieru czerwonego zgodna z lakierem widocznym na karoserii pojazdu dealera.

Podsumowanie

Na przestrzeni ostatnich dziesiątków lat zmieniły się możliwości badania śladów lakierowych. Wszystkie stosowane metody fizykochemiczne zmierzają do ustalenia takich ich charakterystycznych cech, jak skład i pewne właściwości fizykochemiczne. Nie są to jednak informacje wystarczające do stwierdzenia tożsamości śladu i materiału porównawczego, lecz prowadzące do ich identyfikacji grupowej. W opiniowaniu pomaga również wiedza o zróżnicowaniu gatunkowym badanego rodzaju materiału, jego zmienności w obrębie gatu-



Rysunek 5. Uwarstwienie powłoki lakierowej na karoserii kwestionowanego samochodu (yy) i samochodu z salonu dealera (xx)

Źródło: badania własne.

ku wynikającej z niedotrzymania norm technologicznych oraz zastosowaniu i rozpowszechnieniu w otaczającym nas świecie. W interpretacji wyników badań porównawczych śladów lakierowych pomocne są zbiory materiałów referencyjnych, obszerne bazy danych zawierające informacje o cechach fizycznych i sposobie produkcji oraz wyniki badań populacyjnych, pozwalające ocenić, jak często dany rodzaj materiału występuje w środowisku. Te informacje ułatwiają formułowanie opinii i oszacowanie prawdopodobieństwa, że ujawniony i badany ślad ma związek z rozważanym zdarzeniem przestępczym, a nie jest przypadkowym zanieczyszczeniem.